

論文審査の要旨及び担当者

論文題名

X線吸収微細構造解析法を用いた鉄マンガン酸化物吸着反応及び炭酸カルシウム結晶多形選択時の銅局所構造解析

論文審査の要旨

鉄マンガン酸化物は深海底に広く分布し、海水に溶存する金属元素を多く取り込むことが知られている。海水に含まれる銅（Cu）などの微量元素の濃度及び同位体組成は鉄マンガン酸化物への吸着反応により変動するため、その取り込みの際に起きる同位体分別が新たな環境指標として注目されている。海水中Cu同位体組成の鉛直分布は深海底に向かって重くなっており、堆積物への取り込みがCu同位体組成に関与していると考えられている。鉄マンガン酸化物に取り込まれたCuは海水より軽い同位体組成を持つため、海水からの軽いCu同位体の優先的な吸着が予想される。しかし、実験室内で鉄水酸化物に対してCuを吸着させた研究では、重い同位体が固相に集まるとの報告がある。鉄マンガン酸化物吸着時のCu同位体分別のメカニズムについては、現在実験室内での吸着実験やX線吸収分光法を用いた化学種解析から議論がなされている。

申請者は、これまで報告されていなかったマンガン酸化物（ δ -MnO₂）吸着時のCu同位体分別を実験的に観察し、鉄水酸化物（ferrihydrite）吸着時の分別と併せて報告した。さらに、吸着したCuに対してX線吸収分光法を用いて吸着化学種の解析を行った。合成した δ -MnO₂、ferrihydriteを0.01 M硝酸カリウム水溶液に懸濁させ、各懸濁液に塩化銅(II)溶液を加えた後、吸着が定常状態に達した時点で固液相を分離し、液相中に残ったCu濃度から酸化物に吸着した割合を算出した。元素濃度の測定には誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を用い、⁶⁵Cu/⁶³Cu比の測定は二重収束型多重検出誘導結合プラズマ質量分析法（MC-ICP-MS）を用いた。また、Cuを吸着させた δ -MnO₂、ferrihydriteに対してX線吸収端微細構造解析を（XAFS）を行った。XAFS測定は放射光施設（SPring-8 BL01B1、Photon Factory BL12C）にて、CuのK吸収端XAFS測定を行い、Cuの局所構造を解析した。同位体測定の結果、 δ -MnO₂、ferrihydrite吸着時のCu同位体分別 $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{soln-solid}}$ はそれぞれ $0.45 \pm 0.18\text{‰}$ (2SD; n=12), $0.25 \pm 0.10\text{‰}$ (2SD; n=8)の値を得た。どちらの酸化物に対しても、Cuは軽い同位体が濃集し、XAFS解析からは、吸着したCuはJahn-Teller効果によって歪んだ八面体構造を各酸化物の表面で形成する事を明らかにした。さらに、 δ -MnO₂に吸着したCuからは、Mn空孔サイトを置換して構造内に取り込まれた事を示すスペクトルが得られ、このMn空孔サイト置換型の化学種の存在割合は、溶液のpHが上昇する

と高くなった。一方で、Cu同位体分別の大きさは実験のpH条件範囲内（3.2～6.9）で変化しないことを明らかにした。

炭酸塩鉱物として地球史上に幅広く存在する炭酸カルシウムは、カルサイト・アラゴナイトという二つの結晶多形が環境中で主に存在する。海洋で炭酸塩が沈殿する際の多形選択は海水のMg/Ca比に依存し、炭酸塩骨格生物の進化に影響してきたと考えられている。しかし、Mg/Ca比がなぜ炭酸カルシウムの多形選択に影響するかは、未だに統一的な理解がされていない。その原因の一つとして、炭酸カルシウム中のマグネシウムを含む微量元素の構造が明らかでないという点がある。無機化学的な実験報告によると、マグネシウム以外に銅や亜鉛といったカルシウムよりイオン半径が小さい二価金属イオンが溶液に共存するとアラゴナイトが沈殿することが知られている(北野、1990)。

そこで申請者は、炭酸カルシウム多形選択に影響する二価金属イオンの構造を明らかにすることを目的に、X線吸収端微細構造(XAFS)解析を用いてマグネシウム、ストロンチウム、銅の局所構造解析を行った。カルサイト試料中のマグネシウム、ストロンチウム、銅では、それぞれ Ca^{2+} サイトを置換したことを示す、隣接カルシウムによるEXAFS振動が観察された。一方でアラゴナイト試料中では、ストロンチウムのみが隣接カルシウムによるEXAFS振動を示した。銅のXANESスペクトルからは、アラゴナイト試料で銅はヤーンテラー歪みを持った6配位状態で存在することを明らかにした。イオン半径がカルシウムより小さく、9配位をとることが難しい元素がアラゴナイトと共沈すると、そのイオンは6配位構造を保ち、アラゴナイト生成を安定化する可能性を示した。

以上のように、申請者は銅の X 線吸収端微細構造(XAFS)解析を用いて、鉄マンガン酸化物への銅の吸着反応と炭酸カルシウム結晶多形選択時の銅の局所構造を明らかにした。微量元素の局所構造を知ること無機化学・鉱物学的に重要であるとともに、銅は生命必須元素であることから、銅の環境動態を知することは生物地球化学的にも重要な知見であるといえる。これらを総合し、本論文の研究成果は学位論文として十分価値のある内容であり、博士（理学）の学位を授与するのに相応しいと結論する。

論文審査主査	大 野 剛 教授
	赤 荻 正 樹 教授
	稲 熊 宜 之 教授